

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-331033

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J M			
C 0 8 K 3/32	K A G			
3/38	K A H			
5/3477	K B N			
5/49	K B Y			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-133427

(22)出願日 平成6年(1994)6月15日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 寺尾 賢

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(72)発明者 柳沢 健一

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、分子内にエポキシ樹脂(A)及び下記のノンハロゲン系難燃性化合物(C)と親和性ないし反応性を有する官能基で変性されたポリオレフィン系樹脂、水添ブロック共重合体の変性物、3元ブロック共重合体の変性物又はアクリル系樹脂の変性物の中から選ばれた1種以上の変性樹脂(B)とフェノール樹脂、リン、窒素、ホウ素系化合物の中から選ばれた1種以上のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との熔融反応物5~100重量部を配合し、熔融混練してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【効果】 成形品表面へのブリードが無く、高度の難燃性を有し且つ耐ヒートサイクル性が良好で、加工時や燃焼時に腐食性ガスや有害ガスの発生もない成形品が得られ強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、分子内にエポキシ樹脂(A)及び下記のノンハロゲン系難燃性化合物(C)と親和性ないし反応性を有する官能基で変性されたポリオレフィン系樹脂、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックよりなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体の変性物、アクリル系樹脂を主体とするブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックよりなる3元ブロック共重合体の変性物又はアクリル系樹脂の変性物の中から選ばれた1種以上の変性樹脂(B)とフェノール樹脂、リン、窒素、ホウ素系化合物の中から選ばれた1種以上のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との熔融反応物5〜100重量部を配合し、熔融混練してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20〜80重量%の変性樹脂(B)と80〜20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との熔融反応物5〜100重量部及び無機水和物(D)30〜160重量部配合し熔融混練してなることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20〜80重量%変性樹脂(B)と80〜20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との組成物に対して変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応を促進するイミダゾール類、アミン類及びその誘導体、有機ホスフィン類及びその誘導体の中から選ばれた少なくとも1種以上の触媒(E)0.01〜5重量%配合してなる熔融反応物5〜100重量部配合し、熔融混練してなる請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20〜80重量%の変性樹脂(B)と80〜20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との組成物に対してエポキシ変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応を促進する触媒(E)0.01〜5重量%配合してなる熔融反応物5〜100重量部、及び無機水和物(D)30〜160重量部配合し、熔融混練してなる請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 エポキシ樹脂(A)がビスフェノールA型エポキシ樹脂又はノボラック型エポキシ樹脂である請求項1、2、3又は4記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 変性樹脂(B)の官能基がエポキシ基、又はカルボン酸無水物基である請求項1、2、3、4又は5記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 ノンハロゲン系難燃性化合物(C)の必須成分がフェノールノボラック樹脂であることを特徴と

する請求項1、2、3、4、5又は6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 ノンハロゲン系難燃性化合物(C)の必須成分がリン酸エステル及び/又はポリリン酸塩であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】 ノンハロゲン系難燃性化合物(C)の必須成分がホウ酸及び/又はホウ酸亜鉛であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項10】 ノンハロゲン系難燃性化合物(C)の必須成分がメラミン、メラミン系誘導体、グアニジン、グアニジン系誘導体の中から選ばれた少なくとも1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項11】 無機水和物(D)が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム又は水酸化カルシウムである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物及びその製造方法に関するもので、エポキシ樹脂成形材料、エポキシ樹脂粉末塗料、エポキシ樹脂積層板等の用途に有用なものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般にエポキシ樹脂は機械的性質、耐熱性、電気的性質及び成形性などの点で優れた特性を有しており、電気用部品、自動車用部品、精密機械部品等の一般産業分野に広く使用されている。しかしながらこれらのエポキシ樹脂は比較的燃焼しやすいという欠点と脆いという欠点を有している。難燃性が要求されるテレビなどの電子、電機部品及び自動車のエンジンルーム内部品などの用途には適用が制限されるという問題がある。従ってエポキシ樹脂に対して優れた難燃性を賦与することが強く要求されている。このため種々のハロゲン化合物やリン化合物を添加する方法が数多く提案されているが、従来の難燃剤は優れた難燃性を賦与するものの、エポキシ樹脂が本来有する優れた機械的性質、電気的性質及び加工性などを低下させる点で満足できない。又、ハロゲン化合物は燃焼した際、有害ガスを発生する及び環境破壊の問題も有している。一方、脆さの改良については、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等の熱可塑性樹脂あるいはNBR等のゴムとエポキシ樹脂とのアロイが検討されているが、これらの物は、強靱化の改良が不十分であり、流動性が低下する等極めて不満足な物であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術では得られていない、成形材料あるいは積層板等の

用途に有用な流動性、難燃性が良好で、強靱なエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはエポキシ樹脂とノンハロゲン系難燃性化合物について検討した結果、単純にブレンドする方法では、難燃性は改善されるが流動性、耐衝撃性、成形外観などの面で特性低下を招くという欠点が生じることが分かった。そこで更に鋭意検討した結果、変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)とを熔融反応することにより、フェノール樹脂の脆さをカバーし、リン、窒素、ホウ素系化合物のブリードなどを改善し、従来の欠点であった流動性、耐衝撃性、成形外観などが改善されることを見だし本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、エポキシ樹脂(A)100重量部に対して変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との熔融反応物5~100重量部を配合し、熔融反応してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関するものであり、好ましくは変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)の反応を促進する触媒(E)0.01~5重量部配合し、熔融反応してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関するものである。更に好ましくは変性樹脂(B)、ノンハロゲン系難燃性化合物(C)及び触媒(E)とを予め熔融反応した後、エポキシ樹脂に配合し、熔融混練してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法に関するものである。そして更にはエポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20~80重量%の変性樹脂(B)と80~20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との熔融反応物5~100重量部及び無機水和物(D)30~160重量部配合し熔融混練してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

【0005】本発明の(A)成分として用いられるエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物で有ればいずれのものも使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等があり、これらのエポキシ樹脂の一種又は二種以上が使用される。

【0006】本発明の(B)成分である変性樹脂はノンハロ難燃化合物をエポキシ樹脂に配合した際に低下する耐衝撃性、流動性、成形外観を改善する働きを持つ大変重要な成分である。本発明の変性樹脂(B)としては、エポキシ基又はカルボン酸無水物基等の官能基を有する特定の熱可塑性樹脂が好適に使用される。本発明で用いられる分子内にエポキシ基を含有する変性樹脂は、特に限定するものでなく市販されているものであり、エチレンとグリシジルメタアクリレートとの共重合体あるいはエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリレート共重合体、エチレン・メタクリレート共重合体とグリシジルメタアクリレートとの3元共重合体、グリシジルメタアクリレートを

グラフトしたプロピレン、エポキシ化スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体、エポキシ化スチレン-エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体、エポキシ化メタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体、エポキシ化アクリル酸メチル等が例示される。本発明で用いられる分子内にカルボン酸無水物基を含有する変性樹脂は、特に限定するものでなく市販されているものであり、例えばエチレンと無水マレイン酸との共重合体あるいはエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリレート共重合体、エチレン・メタクリレート共重合体と無水マレイン酸の3元共重合体、無水マレイン酸変性スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体、無水マレイン酸変性スチレン-エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体等が例示される。本発明の変性樹脂(B)には、官能基を有さないポリオレフィン系樹脂や熱可塑性エラストマーなどを50%以下の範囲内で併用しても良い。

【0007】本発明の(C)成分として用いられるフェノール樹脂は特に限定するものでなく市販されているものであり、例えば、フェノール類とホルマリンとをホルムアルデヒド/フェノール類のモル比が、0.5~1.0となるような配合比率で反応釜に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後加熱し、適当な時間還流反応を行った後、分離した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができる。これらの樹脂あるいは複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は、単独あるいは二種以上組み合わせ用いられる。本発明の(C)成分として用いられるリン、窒素、ホウ素系化合物は、特に限定するものでなく一般に市販されているものであり、官能基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基を有するものが好適に使用される。化合物の具体例としては、ポリリン酸、ポリリン酸アンモニウム、アミノ基、水酸基、又はカルボキシル基含有リン酸エステル等のリン系化合物、ホウ酸、ホウ酸亜鉛等のホウ素系化合物、メラミンあるいはメラミンシアヌレート化合物、メラミンリン酸塩、メラミンボレート等のメラミン系誘導体、グアニジンあるいはスルファミン酸グアニジン、リン酸グアニジン等のグアニジン系誘導体等が挙げられる。

【0008】本発明の(D)成分として用いられる無機水和物は特に限定されるものではなく市販されているものである。例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。そしてその添加量としては、エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20~80重量%の変性樹脂(B)と80~20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との熔融反応物5~100重量部及び無機水和物(D)30~16

0重量部配合することが好ましい。添加量が30重量部未満では難燃効果がなく、160重量部を超えると成形性が悪くなる。

【0009】本発明で(E)成分として用いられる変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応を促進する触媒は特に限定するものでなく市販されているものであり、例えば、イミダゾール類ではジメチルイミダゾール、アミン類及びその誘導体ではジアザビシクロウンデセン、ジメチルベンジルアミン、有機ホスフィン類及びその誘導体ではトリフェニルホスフィン等が挙げられる。

【0010】本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)成分のエポキシ樹脂、(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物を一括投入し加圧ニーダーやバンバリーミキサー等で100~200℃、10~30分間熔融混練する方法、又は(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物を予め100~300℃、10~30分間熔融混練した後、(A)成分のエポキシ樹脂を添加し更に熔融混練する方法により得られるが、後者の方が(B)成分の変性樹脂と

(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物が選択的に混ざり合う為より好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物において(A)成分のエポキシ樹脂100重量部に対し(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物との熔融反応物を5~100重量部の範囲で配合しなければならない。(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物との熔融反応物が5重量部を下回ると難燃性、耐衝撃性の改善効果が不十分となり、100重量部を上回ると流動性が低下する。(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物との配合比率は80:20~20:80の範囲内が好ましい。(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物の割合が80wt%を上回ると耐衝撃性の改善が不十分となり、20wt%を下回ると難燃性の改善効果が不十分となる。又、変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応を促進する触媒(E)が0.01重量部を下回ると反応を促進する効果が不十分となり、5重量部を越えてもその効果はあまり変わらない。

【0011】このように本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)成分のエポキシ樹脂の特性の低下をほとんど招くことなく難燃性、耐衝撃性を向上する効果を有しているが、その理由として、(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物が反応することにより(C)成分が(B)成分に包まれた形になるためブリードが防止され、又、更に(A)成分のエポキシ樹脂と(B)成分の変性樹脂が反応することにより、一分子中にエポキシ樹脂(A)に親和性を有する成分及び変性樹脂(B)に親和性を有する成分を有する相溶化機能を持つ化合物が生成し、エポキシ樹脂中に柔らかく樹

脂を強硬化するのに有効な変性樹脂(B)に包まれた難燃性良好な(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物がミクロ分散することが可能になったためと考えられる。本発明のエポキシ樹脂組成物には、更に用途、目的に応じて他の配合剤、例えばシリカ、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ワラスナイトのような無機充填剤、カップリング剤あるいはガラス繊維、カーボン繊維等のような補強剤、難燃助剤、制電剤、安定剤、顔料、離型剤、エラストマー等の耐衝撃改良剤等を配合することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物は通常のエポキシ樹脂成形品に用いられている加工方法、例えば射出成形や押出成形等により、容易に成形品に加工される。

#### 【0012】

【実施例】以下実施例により、本発明を説明するが、これは単なる例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1~4、比較例1~6)製造方法としては、エポキシ樹脂(A)、変性樹脂(B)、ノンハロゲン系難燃性化合物(C)及び無機水和物(D)を一括投入し、ニーダーで150℃、30分熔融混練することにより変性エポキシ樹脂を得た。このようにして得られた変性エポキシ樹脂に硬化剤を配合した後十分に混合し、さらに80~100℃でロール混練し、冷却した後粉碎することにより成形材料を得た。その後この材料をトランスファー成形機(成形条件150℃、硬化時間2分間)で成形を行い、その後150℃で30分間後硬化し、評価用サンプルを作成した。成形物について燃焼試験、ヒートサイクル及び成形外観の評価を行った。燃焼試験はUnderwriters Laboratories社の安全標準UL94(○:燃焼時間10秒以内 △:10秒以上燃焼 ×:全焼)によって測定した結果である。ヒートサイクルについては、30×25×5mmの成形品の底面に25×25×3mmの銅板を埋め込み、-40℃と+200℃の恒温槽に各30分ずつ入れ、100サイクル繰り返した後の樹脂クラックを調べた。又、成形外観については、目視で判定した。これらの配合及び評価結果は表1及び表2のとおりである。

#### 【0013】(実施例5~8、比較例7~10)

\* 予め熔融反応させる場合の製造例1

表3に示した配合により予め熔融反応させる場合は、所定の変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)とを加圧ニーダーに一括投入し150~300℃、10~30分間熔融反応させることにより得た。このようにして得られた反応物にエポキシ樹脂に硬化剤を配合した後十分に混合し、さらに80~100℃でロール混練し、冷却した後粉碎することにより成形材料を得た。その後実施例1と同様に評価を行い、その結果を表5及び表6に示した。

(実施例9~13、比較例11~15)

\* 予め熔融反応させる場合の製造例2

表4に示した配合により予め溶融反応させる場合は、変性樹脂(B)、ノンハロゲン系難燃性化合物(C)及び触媒(E)を加圧ニーダーに一括投入し、150~300℃、10~30分間溶融反応させることにより得た。このようにして得られた反応物にエポキシ樹脂に硬化剤を配合した後十分に混合し、さらに80~100℃でロール混練し、冷却した後粉碎することにより成形材料を得た。その後実施例1と同様に評価を行い、その結果を表7及び表8に示した。変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応は、反応前後でのエポキシ基、無水マレイン酸基の赤外吸収スペクトルピーク強度の相違により確認した。

【0014】(A)成分のエポキシ樹脂としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(EP-1:日本化薬(株)製 EOCN 1020)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP-2:油化シェルエポキシ(株)製 エピコート1055)を使用した。

(B)成分としては、エポキシ変性ポリオレフィン樹脂ボンドファースト 20M[EP-PO;住友化学工業\*

表 1

		実 施 例			
		1	2	3	4
配合(重量部)					
EP-1		100		100	
EP-2			100		100
PN		21	16	25	9
EP-PO		9		25	
MAH-SEBS			24		21
水酸化マグネシウム		100	100		
水酸化アルミニウム				100	100
DICY		3	3	3	3
特性					
UL94	1回目着火	○	○	○	○
	2回目着火	○	○	○	○
	熔融液滴	無	無	無	無
	ヒートサイクル性試験	0/20	1/20	1/20	0/20
	成形外観	○	○	○	○

【0016】

表 2

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
配合(重量部)							
EP-1		100		100		100	
EP-2			100		100		100
PN				40		90	2
EP-PO					40	20	
MAH-SEBS							2
水酸化マグネシウム		100	100	100			

(6)

特開平7-331033

9						
水酸化アルミニウム				100	100	100
DICY	3	3	3	3	3	3
特性						
UL94 1回目着火	×	×	○	×	○	×
2回目着火	×	×	×	×	×	×
熔融液滴	有	有	無	有	無	有
ヒートサイクル性試験	20/20	20/20	20/20	2/20	19/20	14/20
成形外観	○	○	△	○	×	○

【0017】

表 3

	反 応 物			
	A	B	C	D
配合 (重量部)				
EP-PO	80	80		
MAH-SEBS			60	60
PN	20	20	40	40
TPP		0.1		0.1
PX-201		30		
ホウ酸				30

【0018】

表 4

	反 応 物				
	E	F	G	H	I
配合 (重量部)					
EP-PO	50	50	50		
MAH-SEBS				40	40
AA-100	50				
CR-757		50	50		
MPP-A				60	60
PN			20		20
TPP		1	1		1

【0018】

表 5

	実 施 例			
	5	6	7	8
配合 (重量部)				
EP-1	100	100		
EP-2			100	100
反応物A	20			
反応物B		20		
反応物C			40	
反応物D				40
水酸化マグネシウム	100	100		
水酸化アルミニウム			100	100
DICY	3	3	3	3
特性				
UL94 1回目着火	○	○	○	○

(7)

特開平7-331033

11

2回目着火	△	○	○	○
熔融液滴	無	無	無	無
ヒートサイクル性試験	0/20	0/20	0/20	0/20
成形外観	○	○	○	○

【0019】

表 6

		比較例			
		7	8	9	10
配合(重量部)					
EP-1		100		100	
EP-2			100		100
反応物A				2	
反応物B					110
反応物C		110			
反応物D			2		
水酸化マグネシウム		100	100		
水酸化アルミニウム				100	100
DICY		3	3	3	3
特性					
UL94	1回目着火	○	×	×	○
	2回目着火	○	×	×	○
	熔融液滴	無	有	有	無
	ヒートサイクル性試験	12/20	19/20	20/20	16/20
	成形外観	△	○	○	△

【0020】

表 7

		実施例				
		9	10	11	12	13
配合(重量部)						
EP-1		100	100	100		
EP-2					100	100
反応物E		30				
反応物F			30			
反応物G				30		
反応物H					30	
反応物I						30
DICY		3	3	3	3	3
特性						
UL94	1回目着火	○	○	○	○	○
	2回目着火	△	△	△	△	△
	熔融液滴	無	無	無	無	無
	ヒートサイクル性試験	0/20	0/20	1/20	0/20	0/20
	成形外観	○	○	○	○	○

【0021】

表 8

		比較例				
		11	12	13	14	15

13	14				
配合(重量部)					
EP-1	100		100		
EP-2		100		100	100
反応物E	3				
反応物F		110			
反応物G			3		
反応物H				110	
反応物I					110
DICY	3	3	3	3	3
特性					
UL94 1回目着火	×	×	×	○	○
2回目着火	×	×	×	○	○
熔融液滴	有	有	有	無	無
ヒートサイクル性試験	20/20	17/20	20/20	16/20	19/20
成形外観	○	△	△	○	○

【0022】表から明らかなように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂の特徴を維持したまま難燃性、耐衝撃性が顕著に改善された新規な材料である。即ち、本発明の強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物 \*

\*は、成形品表面へのブリードが無く、高度の難燃性を有し且つ耐ヒートサイクル性が良好で、加工時や燃焼時に腐食性ガスや有害ガスの発生もない成形品が得られ強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 23/00	LBZ			
33/06	LJA			
53/00	LLX			
61/06	LMU			